

丁二烯氢氰化法制3-戊烯腈工段的模拟

董婷, 殷玉娇, 李娜, 王艳红, 郭婧, 韩兴华

(中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051)

摘要: 己二腈(ADN)是一种用途广泛的重要有机化工原料, 作为生产尼龙-66的原料, 其需求在快速增长。丁二烯(BD)氢氰化法是现有ADN生产技术中最为先进的方法。BD氢氰化法生产ADN工艺分为三个工段: 一级氢氰化工段、异构化工段、二级氢氰化工段。在一级氢氰化工段中, 氢氰酸(HCN)不仅会导致催化剂中毒, 且HCN在特定的条件下容易发生聚合, 导致管路堵塞。本文除去HCN以避免HCN聚合后对管路及设备造成的堵塞; 在原流程的基础上增加了回收HCN的汽提塔; 结合BD法制3-戊烯腈(3-PN)实验数据, 推导了主反应动力学模型用于计算反应器体积, 并将反应釜由单釜改为三釜并联; 采用模拟软件Aspen PlusV 11对改进前后的一级氢氰化工段流程分别进行模拟, 选择NRTL活度系数模型进行物性计算, 模拟运行结果可查询且收敛。结果表明: HCN的转化率为98%, 这与实际转化率98.5%基本吻合, 说明建立的动力学反应器模型可信。进入异构化和二级氢氰化工段中HCN的质量分数为0, 满足工艺设计的要求, 说明在原流程增加汽提塔合理。

关键词: HCN; 3-PN; 己二腈; Aspen Plus; 丁二烯氢氰化法

中图分类号: TQ028.3

文献标识码: A

doi: 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2024.01.0020

引用格式: 董婷, 殷玉娇, 李娜, 等. 丁二烯氢氰化法制3-戊烯腈工段的模拟[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2025, 46(1): 116-123.

DONG Ting, YIN Yujiao, LI Na, et al. Simulation of process for preparation 3-pentenitrile by butadiene hydrocyanation[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2025, 46(1): 116-123.

Simulation of Process for Preparation 3-Pentenitrile by Butadiene Hydrocyanation

DONG Ting, YIN Yujiao, LI Na, WANG Yanhong, GUO Jing, HAN Xinghua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Adiponitrile (ADN) is an important organic chemical material with a wide range of uses, and as a raw material to produce nylon-66, the demand is growing rapidly. Butadiene (BD) hydrocyanation is the most advanced method among the existing production technologies, and the BD hydrocyanation process for ADN production is divided into three stages: the primary hydrocyanation stage, the isomerization stage, and the secondary hydrocyanation stage. In the primary hydrocyanation stage, HCN not only leads to catalyst poisoning, but also easy to polymerize under certain conditions, and leads to clogging of pipelines. Removing HCN first will help to avoid the clogging of pipelines and equipment caused by HCN polymerization. Based on the original process, a stripper was added to recover HCN. Combined with the experimental data of 3-pentenitrile (3-PN) prepared by BD method, the main reaction kinetic model was deduced to calculate the reactor volume, and the reactor kettle was changed from a single kettle to three kettles in parallel. The

收稿日期: 2024-01-11

基金项目: 山西省高等学校教学改革创新项目(J20220644); 中北大学校基金资助项目(110121)

作者简介: 董婷(1987-), 女, 实验师, 硕士, 主要从事化工过程模拟的研究。E-mail: 1171465593@qq.com.

simulation software Aspen PlusV 11 was used to simulate the primary hydrocyanide stage process before and after the improvement, respectively, and the NRTL activity coefficient model was selected to calculate the physical property, and the simulation run results were searchable and converged. The results show that the HCN conversion rate of 98% is basically consistent with the actual conversion rate of 98.5%, indicating that the kinetic reactor model is credible. The mass fraction of HCN in the isomerization and secondary hydrocyanation stage is 0, which meets the requirements of the process design, and indicates that it is reasonable to increase the stripper in the original process.

Key words: HCN; 3-PN; adiponitrile; Aspen Plus; butadiene hydrocyanation

0 引言

己二腈(ADN)是一种用途广泛的重要有机化工原料,主要用于合成化学中间体,在电子和轻工业中均有应用。ADN作为生产尼龙-66的原料,目前已经成为全球需求增长最快的化工原料之一。我国是尼龙-66主要生产基地之一,发展潜力巨大,ADN的需求量将与日俱增^[1-2]。田保亮等^[3]综述了国内外合成1,6-ADN/1,6-己二胺的技术进展,比较了1,4-丁二烯(BD)氢氰化法、丙烯腈电解二聚法、1,6-己二酸氨化脱水法和1,6-己二醇氨化法四种合成技术路线,分析了国内外工业现状,BD法产能目前占比为70%,经济效益被普遍认可。

BD直接氰化法具有工艺成熟可靠、成本低、污染小、产品质量高、收率高等优势,是目前我国ADN生产工艺开发的重点^[4-5]。BD法包括1,3-丁二烯氰化(一级氰化)、2-甲基-3-丁烯腈异构化、戊烯腈氢氰化(二级氰化)三个步骤^[3]。BD与HCN首先发生一级氢氰化反应,生成主产品3-戊

烯腈(3-PN)和中间产物2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN),后者经催化异构化转变为3-PN,还生成2-甲基-2-丁烯腈(2M2BN)、2-戊烯腈(2PN)等在内的副产物^[6-8]。3-PN发生进一步的催化异构化,生成ADN合成的前体4-戊烯(4-PN)。4-PN与氢氰酸(HCN)进一步发生二级氢氰化反应即可获得ADN^[9],对应的反应网络见图1。

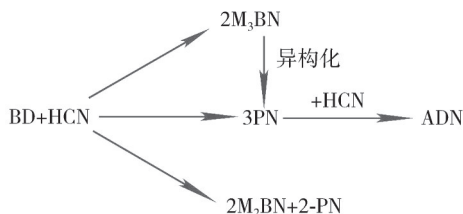


图1 BD法生成ADN的反应网络

Fig. 1 Reaction network for the generation of ADN by the BD method

BD法制3-PN的工艺流程见图2。BD、HCN和催化剂混合后,在反应釜发生氢氰化反应,经过一个精馏塔回收BD和HCN,经另外一个精馏塔回收催化剂,3-PN和2M3BN进入异构化和二级氢氰化工段。

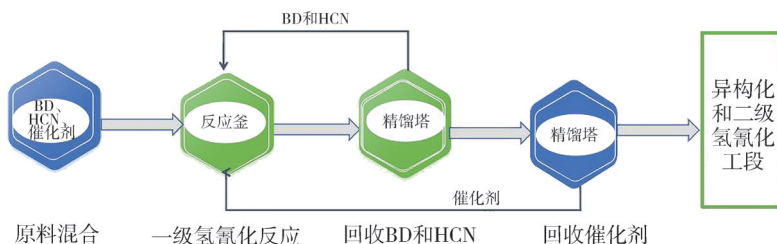


图2 BD法生产3-PN的工艺流程

Fig. 2 The flowsheet of the production of 3-PN by hydrocyanation of BD

BD法工艺的难点是3-PN以及其同分异构体的分离、催化剂的选择性、稳定性和回收、HCN的回收^[9]。研究者采用不同的模拟软件对3-PN及其同分异构体分离做了大量模拟与参数优化工作^[10-14],这些研究对ADN合成过程中ADN与副产物2M3BN和3-PN的分离工艺有着非常重要的理论和现实意义。提高催化剂对3-PN的选择性,

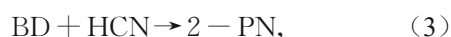
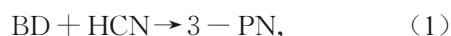
使3-PN进一步氢氰化生成ADN,是新型催化剂研究与开发的一个方向^[15-17]。工艺中采用HCN为生产原料,在反应结束后的物流中仍有少量的HCN,HCN具有剧毒性和易聚合性,该物质的浓度过高会使催化剂中毒,使催化剂活性下降,因此需要将未反应完的HCN除去,避免该物质发生聚合和对催化剂造成中毒,并且要求后续物流中

HCN的质量分数不得高于 10×10^{-6} [9]。

综上, HCN的回收是一级氢氰化工段的一个关键流程。对HCN的回收, 采用汽提的方式对反应结束后物流中的HCN进行分离回收, 汽提剂采用生产原料BD, 该方法的优点是未引入新的杂质, 无须进一步分离汽提剂, 而且分离提纯的HCN和BD可以循环至反应器再利用。本文以每年生产 8×10^4 t ADN为设计条件, 要求反应结束后的物流中HCN的质量分数不高于 10×10^{-6} 。结合BD法制3-PN的实验数据, 推导主反应动力学模型用于计算反应器体积, 将反应釜由单釜改为三釜并联。利用Aspen Plus V11软件对改进前后BD法制3-PN的一级氢氰化工段分别进行模拟。

1 BD法制3-PN的反应动力学模型

根据文献[9, 11], 一级氢氰化工段的反应原料为BD和HCN, 催化剂为螯合亚磷酸配体与镍形成的络合物, 反应产物主要有3-PN和2M3BN, 一级氢氰化会产生少量的2-PN、2M2BN、ADN、MGN、C9腈类。其中, 2-PN、2M2BN与3-PN和2M3BN为同分异构体, ADN与MGN为二级氢氰化的产物, C9腈类为BD二聚物与HCN反应生成的杂质腈类。主要的反应方程式有主反应化学方程式(1)和副反应化学方程式(2)~式(7)。



Gothlich等[18]根据实验数据得出主反应对HCN是一级反应, 对BD是零级反应。因此, 反应式(1)和式(2)的化学反应速率方程式的描述见式(8)~式(10)。一级反应动力学的积分式见式(11)。

$$r_{[\text{HCN}]} = -\frac{dc[\text{HCN}]}{dt} =$$

$$k[\text{HCN}]^1[\text{BD}]^0 = k[\text{HCN}], \quad (8)$$

$$r_{[3\text{-PN}]} = k_1[\text{HCN}], \quad (9)$$

$$r_{[2\text{M3BN}]} = k_2[\text{HCN}], \quad (10)$$

$$k = \frac{1}{t} \times \ln\left(\frac{c_{\text{HCN},0}}{c_{\text{HCN}}}\right) = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{1 - X_{\text{HCN}}}\right)。 \quad (11)$$

因生成3-PN和2M3BN是平行反应, 所以有等式(12)~(13)。

$$k = k_1 + k_2, \quad (12)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{3\text{-PN}}}{c_{2\text{M3BN}}} = \frac{n_1}{n_2}。 \quad (13)$$

结合阿伦尼乌斯公式变形公式(14)可看出, $\ln k$ 和 $1/T$ 呈线性关系, 斜率为 $\frac{-E_a}{R}$, 截距为 $\ln A_0$ 。

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A_0, \quad (14)$$

式中: k 为反应速率常数, s^{-1} ; k_1 和 k_2 分别为生成3-PN和2M3BN的反应速率常数; X_{HCN} 为HCN的转化率; A_0 为指前因子, s^{-1} , E_a 为反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, R 为常数 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, K 。以 $1/T$ 作为自变量, $\ln k$ 作为因变量做出直线, 根据式(14), 可求出 k 和 E_a 。

不同温度和不同反应时间下的产物的转化率和其他参数见表1, X_{HCN} 是HCN的转化率, $\frac{n_1}{n_2}$ 为3-PN产量和2M3BN产量的比值, 数据来自文献[18]。由表1可看出: 同一反应时间, 温度升高, 转化率随之增加; 同一反应温度下, 反应时间增加, 转化率也随之增加。在通用反应器中, 为了保证反应物的转化率, 物料在反应器中停留的时间较长会使生产效率降低。停留时间越长, 副反应发生的可能性就越大。因此, 选择反应时间3 h, 求出对应的活化能和指前因子。

表1 一级氢氰化动力学实验数据

Tab. 1 Experimental data of 3-PN by hydrocyanation of BD

t/h	$T/^\circ\text{C}$	$X_{\text{HCN}}/\%$	$\frac{n_1}{n_2}$	2M3BN 产率/%	3-PN 产率/%
1.5	80	35	1.8	12	22
1.5	100	90	1.8	32	56
1.5	120	85	1.8	30	53
3	80	61	2	20	40
3	100	89	2.2	28	59
3	120	98	2	32	63
16	80	68	2.1	30	64
16	100	91	1.9	23	44
16	120	99	2	28	59

根据上述的动力学方程式(8)~(14)和文献的实验数据, 计算出一级氢氰化动力学数据, 结果见表2。

根据表2的计算结果, 分别选择以 $\ln k_1$ 对 $1/T$ 作图, 以 $\ln k_2$ 对 $1/T$ 作图, 拟合直线的 R^2 值分别为0.988 7和0.999 1, 拟合结果可信。结合式(14)可得出每个反应的 A_0 和 E_a , 结果见表3。

表 2 一级氢氰化动力学数据计算结果

Tab. 2 Reaction kinetic data of the primary hydrocyanation

t/s	T/K	lnk/s ⁻¹	lnk ₁ /s ⁻¹	lnk ₂ /s ⁻¹
10 800	353.15	-9.35	-9.75	-10.45
10 800	373.15	-8.50	-8.87	-9.66
10 800	393.15	-7.92	-8.33	-9.02

表 3 一级氢氰化法制 3-PN 和 2M3BN 的反应动力学方程和动力学常数

Tab. 3 Kinetic equation and constants for the preparation of 3-PN and 2M3BN by hydrocyanation of BD

$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A_0$	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A_0 / s^{-1}
$\ln k_1 = -4 959.9/T + 4.333 6$	41.24	76.22
$\ln k_2 = -4 948.1/T + 3.576 9$	41.14	35.76

结合实验数据推导出 BD 法制 3-PN 的反应动力学模型, 将其用于 Aspen 软件中动力学反应器的设计^[19]。BD 经一级氢氰化生成 3-PN 和 2M3BN 采用动力学反应(RBatch)模型, 参数值来自表 3, 副反应生成 2-PN、2M2BN 和 C9, 3-PN 和氢氰酸生成 ADN

和 MGN 采用化学计量反应模型(RStoic), 反应化学方程式(3)~(7)的转化率分别为 0.06, 0.06, 0.01, 0.01 和 0.01, 转化率的数值来自文献[18]。

2 一级氢氰化反应工段流程设计

HCN 不但会导致催化剂中毒, 而且会在特定的条件下发生聚合, 导致管路堵塞。因此, 首先除去 HCN 有利于避免 HCN 聚合后对管路以及设备造成堵塞。本文采用汽提的方法将反应结束后的物流 HCN 进行分离回收, 汽提剂采用生产原料 BD。改进的 BD 法生产 3-PN 的工艺流程见图 3, 反应原料为 BD 和 HCN, 催化剂为新型螯合亚磷酸配体和零价镍, 在反应釜内发生化学反应, BD 从汽提塔塔底进入, 经汽提塔汽提 HCN, 原料回收塔回收 BD 和 HCN, 催化剂回收塔回收催化剂, 得到反应的主产物 3-PN、2M3BN 等。该工段的 3-PN 进入二级氢氰化工段, 2M3BN 则进入异构化反应工段。

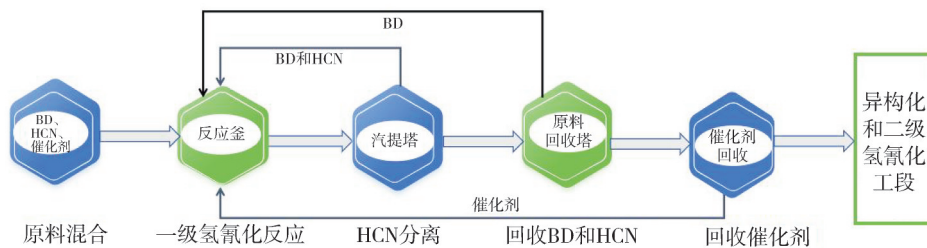


图 3 改进的 BD 法生产 3-PN 的工艺流程

Fig. 3 The modified flowsheet of the production of 3-PN by hydrocyanation of BD

3 模拟流程的建立

3.1 物性计算方法的选择

根据该流程中组分 3-PN 及其异构体的性质, 选择 NRTL 活度系数模型进行物性计算^[9,20]。本文中所有的模拟结果, 温度的单位为 °C, 压力的单位为 kPa, 总摩尔流量的单位为 kmol/h, 体积流量的单位为 m³/h。反应物和产物都以摩尔流量 N 来计量, 单位为 kmol/h, CAT2 是催化剂, 以摩尔流量 N 来计算, 单位为 kmol/h。

3.2 改进前模拟流程的建立

结合上面的分析, 在 Aspen Plus V11 软件中建立图 2 对应的 BD 法生产 3-PN 的模拟流程, 见图 4。图 4 中 O101 至 O130 代表物料流股, V 代表混合器, F 代表分离器, R 代表反应器, T 代表精馏塔, C 代表压缩机。图 4 中 T0102 和 T0103 的分离条件见表 4。

表 4 T0102 和 T0103 的分离条件

Tab. 4 Separation conditions of T0102 and T0103

参数	T0102	T0103
压力/kPa	400	40
理论板数	30	35
回流比	2	2
进料位置(塔板编号)	13	15
馏出物的进料比	0.33	0.73

根据年产 8×10⁴ t AND, 可推导出 HCN 的摩尔流量。流股 O101、O102 和 O103 的输入参数见表 5。

表 5 输入流股 O101, O102 和 O103 的参数

Tab. 5 Parameters of the feed stream of O101, O102 and O103

参数	O101	O102	O103
相态	液相	液相	液相
温度/°C	20	5	40
压力/kPa	900	800	900
总摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)	157.15	121.7	0.10
N _{BD} /(kmol·h ⁻¹)	157.14	0.00	0.00
N _{HCN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	121.7	0.00
N _{H₂O} /(kmol·h ⁻¹)	0.01	0.00	0.00
N _{CAT2} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	0.00	0.10
体积流量/(m ³ ·h ⁻¹)	13.66	4.64	0.05

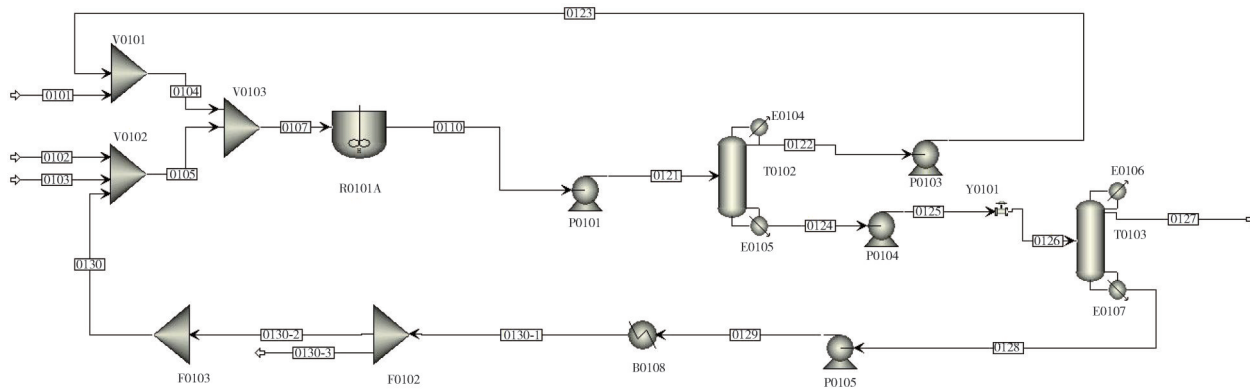


图4 BD和HCN经一级氢氰化生成3-PN的模拟流程

Fig. 4 Simulation flowsheet of the production of 3-PN by direct cyanation of BD and HCN

3.3 改进前的模拟结果

在 Aspen Plus 中, 建立如图 4 的模拟流程, 选择 NRTL 活度系数模型, 反应器模块参数按表 3 的数值输入, 输入表 4 和表 5 的参数, 模拟运行结果可查询且收敛。主要流股的相态、温度、压力、总摩尔流量和体积流量见表 6 和表 7。

表 6 流股 0107, 0121, 0123 和 0124 的运行结果

Tab. 6 The operation results of streams of 0107, 0121, 0123 and 0124

参数	0107	0121	0123	0124
相态	液相	液相	液相	液相
温度/°C	30.54	120.05	35.35	119.70
压力/kPa	650.00	650.00	650.00	480.00
总摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)	444.53	324.59	107.12	217.48
N _{BD} /(kmol·h ⁻¹)	264.25	144.36	107.11	37.25
N _{HCN} /(kmol·h ⁻¹)	121.70	1.79	0.00	1.78
N _{H₂O} /(kmol·h ⁻¹)	0.02	0.02	0.00	0.01
N _{2-PN} /(kmol·h ⁻¹)	0.03	0.15	0.00	0.15
N _{3-PN} /(kmol·h ⁻¹)	21.21	101.77	0.00	101.77
N _{4-PN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	0.00	0.00	0.00
N _{2M3BN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	38.99	0.00	38.99
N _{2M2BN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	0.13	0.00	0.13
N _{ADN} /(kmol·h ⁻¹)	4.76	4.78	0.00	4.78
N _{ESN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	0.00	0.00	0.00
N _{MGN} /(kmol·h ⁻¹)	4.76	4.78	0.00	4.78
N _{C9} /(kmol·h ⁻¹)	4.76	4.78	0.00	4.78
N _{CAT2} /(kmol·h ⁻¹)	23.05	23.05	0.00	23.05
体积流量/(m ³ ·h ⁻¹)	47.58	49.89	9.62	38.03

由表 6 可看出, 进入反应器流股 0107 的体积流量 Q_0 为 47.58 m³/h, 结合所用的催化剂, 一级氢氰化反应釜的反应时间 t 为 3 h, 辅助生产时间 t_0 为 2 h^[18]。根据式(15)^[21], 可求出反应器的体积为 238 m³。

$$V_r = Q_0(t + t_0), \quad (15)$$

式中: V_r 为反应器的理想体积, m³; t 为反应时间, h; t_0 为辅助生产时间, h; Q_0 为按生产能力算出的单位时间需要处理的原料体积流量, m³/h。

表 7 流股 0126, 0127, 0128 和 0130 的运行结果

Tab. 7 The operation results of streams of 0126, 0127, 0128 and 0130

参数	0126	0127	0128	0130
相态		液相	液相	液相
温度/°C	102.60	6.96	155.06	50.00
压力/kPa	100.00	40.00	48.00	650.00
总摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)	217.48	158.76	58.72	58.46
N _{BD} /(kmol·h ⁻¹)	37.25	37.25	0.00	0.00
N _{HCN} /(kmol·h ⁻¹)	1.78	1.78	0.00	0.00
N _{H₂O} /(kmol·h ⁻¹)	0.01	0.01	0.00	0.00
N _{2-PN} /(kmol·h ⁻¹)	0.15	0.13	0.03	0.03
N _{3-PN} /(kmol·h ⁻¹)	101.77	80.47	21.30	21.21
N _{4-PN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	0.00	0.00	0.00
N _{2M3BN} /(kmol·h ⁻¹)	38.99	38.99	0.00	0.00
N _{2M2BN} /(kmol·h ⁻¹)	0.13	0.13	0.00	0.00
N _{ADN} /(kmol·h ⁻¹)	4.78	0.00	4.78	4.76
N _{ESN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	0.00	0.00	0.00
N _{MGN} /(kmol·h ⁻¹)	4.78	0.00	4.78	4.76
N _{C9} /(kmol·h ⁻¹)	4.78	0.00	4.78	4.76
N _{CAT2} /(kmol·h ⁻¹)	23.05	0.00	23.05	22.95
体积流量/(m ³ ·h ⁻¹)	1370.52	14.36	19.41	18.56

若工艺流程采用一个反应器, 反应器的体积高达 238 m³, 对设备的设计和制造是很大的挑战。因此, 在一级氢氰化反应工段采用三釜并联的方式, 单釜的体积减小到原来的 1/3, 制造难度大大降低。

由表 6 可看出, 流股 0121 中 HCN 的摩尔流量为 1.79 kmol/h, 质量分数高于 10×10⁻⁶, 不满足工艺设计要求。

3.4 改进后模拟流程的建立

在原流程的基础上, 反应釜由单釜改为三釜并联, 在 T0102 前面增加一个汽提塔, 在 Aspen Plus 软件中建立图 3 对应模拟流程, 如图 5 所示。

图 5 中 T0101、T0102 和 T0103 的分离条件见表 8。流股 0101、0102、0103 和 0118 的输入参数见表 9。

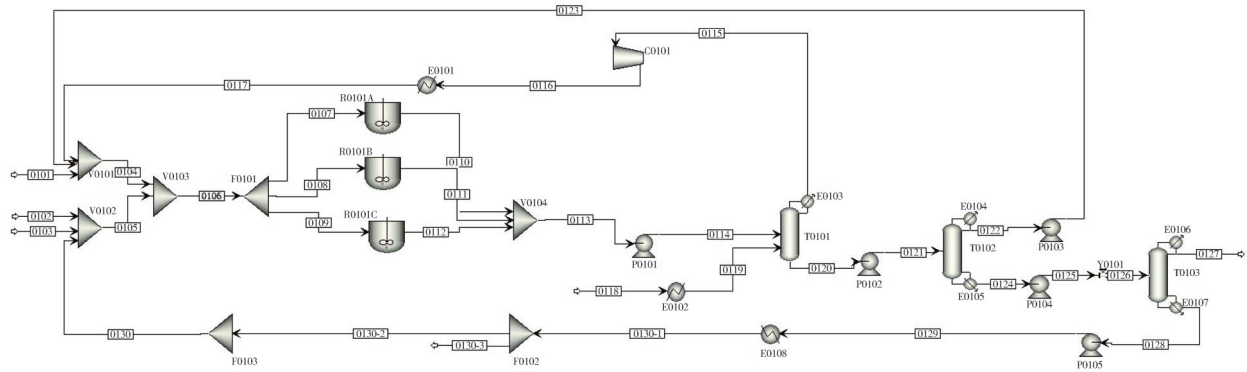


图 5 BD 和 HCN 经一级氢氰化生成 3-PN 的模拟流程

Fig. 5 Simulation flowsheet of the production of 3-PN by direct cyanation of BD and HCN

表 8 T0101, T0102 和 T0103 的分离条件

Tab. 8 Separation conditions of T0101, T0102 and T0103

参数	T0101	T0102	T0103
压力/kPa	200	400	40
理论板数	23	30	35
回流比	—	2	2
进料位置(塔板编号)	7	13	15
馏出物的进料比	0.33	0.33	0.73

表 9 输入流股 0101, 0102, 0103 和 0118 参数

Tab. 9 Parameters of feed streams of 0101, 0102, 0103 and 0118

参数	0101	0102	0103	0118
相态	液相	液相	液相	液相
温度/°C	20	5	40	20
压力/kPa	900	800	900	900
总摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)	29.25	121.7	0.11	92.44
N _{BD} /(kmol·h ⁻¹)	29.24	0.00	0.00	92.43
N _{HCN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	121.7	0.00	0.00
N _{H₂O} /(kmol·h ⁻¹)	0.01	0.00	0.00	0.01
N _{CAT₂} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	0.00	0.11	0.00
体积流量/(m ³ ·h ⁻¹)	2.54	4.64	0.06	8.04

3.5 改进后的模拟结果

在 Aspen Plus 中, 建立如图 5 的模拟流程, 输入表 8 和表 9 的参数, 模拟运行结果可查询且收敛。主要流股的相态、温度、压力、总摩尔流量和体积流量见表 10~表 12。

由表 10 可看出, 经 R0101 反应后, HCN 的摩尔流量从 123.50 kmol/h 减少为 1.8 kmol/h, 计算得出的 HCN 转化率为 98.5%, 3-PN 和 2M3BN 的物质的量比为 2.2, 与表 1 中反应时间 3h 和反应温度为 120°C 时 HCN 的转化率 98%, 3-PN 和 2M3BN 的物质的量比为 2 的实验数据基本吻合, 表明建立的动力学反应器模型是可信的。

根据式(15), 流股 0107 中的体积流量 Q_v 约为 12.45 m³/h。一级氢氰化反应釜的反应时间 t 为 3 h, 辅助生产时间 t_0 为 2 h^[18]。计算可得一个 R0101A 的反应体积为 62 m³。单釜的体积减小到原来的 1/3, 制造难度大大降低。

表 10 流股 0104, 0105, 0106 和 0107 的运行结果

Tab. 10 The operation results of streams of 0104, 0105, 0106 and 0107

参数	0104	0105	0106	0107
相态	液相	液相	液相	液相
温度/°C	39.69	35.12	38.09	38.09
压力/kPa	650	650	650	650
总摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)	212.80	166.56	379.36	125.19
N _{BD} /(kmol·h ⁻¹)	157.14	0.00	157.14	51.86
N _{HCN} /(kmol·h ⁻¹)	1.80	121.70	123.50	40.75
N _{H₂O} /(kmol·h ⁻¹)	53.85	0.00	53.86	17.77
N _{2-PN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	0.01	0.01	0
N _{3-PN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	7.93	7.93	2.62
N _{2M3BN} /(kmol·h ⁻¹)	0.01	0.00	0.01	0
N _{2M2BN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	0.00	0.00	0
N _{ADN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	4.60	4.60	1.52
N _{MGN} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	4.88	4.88	0
N _{C₉} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	4.39	4.39	1.45
N _{CAT₂} /(kmol·h ⁻¹)	0.00	23.05	23.05	7.61
体积流量/(m ³ ·h ⁻¹)	14.85	18.92	37.71	12.45

表 11 流股 0114, 0115, 0121 和 0123 的运行结果

Tab. 11 The operation results of streams of 0114, 0115, 0121 and 0123

参数	0114	0115	0121	0123
相态	液相	汽相	液相	液相
温度/°C	120.06	15.36	86.33	25.99
压力/kPa	650	200	500	650
总摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)	257.65	101.53	248.56	82.03
N _{BD} /(kmol·h ⁻¹)	35.47	99.55	28.35	28.35
N _{HCN} /(kmol·h ⁻¹)	1.80	1.76	0.04	0.04
N _{H₂O} /(kmol·h ⁻¹)	53.86	0.22	53.65	53.63
N _{2-PN} /(kmol·h ⁻¹)	0.14	0.00	0.14	0.00
N _{3-PN} /(kmol·h ⁻¹)	89.69	0.00	89.69	0.00
N _{2M3BN} /(kmol·h ⁻¹)	39.58	0.00	39.58	0.01
N _{2M2BN} /(kmol·h ⁻¹)	0.13	0.00	0.13	0.00
N _{ADN} /(kmol·h ⁻¹)	4.62	0.00	4.62	0.00
N _{MGN} /(kmol·h ⁻¹)	4.90	0.00	4.90	0.00
N _{C₉} /(kmol·h ⁻¹)	4.41	0.00	4.41	0.00
N _{CAT₂} /(kmol·h ⁻¹)	23.05	0.00	23.05	0.00
体积流量/(m ³ ·h ⁻¹)	12.45	—	36.43	3.26

表 12 流股 0126, 0127, 0128 和 0130 的运行结果

Tab. 12 The operation results of streams of 0126, 0127, 0128 and 0130

参数	0126	0127	0128	0130
相态		液相	液相	液相
温度/ $^{\circ}\text{C}$	160.24	103.73	183.06	50.00
压力/kPa	100	40	48	650
总摩尔流量/ $(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	166.54	121.57	44.96	44.76
$N_{\text{BD}}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	0.00	0.00	0.00	0.00
$N_{\text{HCN}}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	0.00	0.00	0.00	0.00
$N_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	0.02	0.02	0.00	0.00
$N_{2\text{-PN}}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	0.14	0.13	0.01	0.01
$N_{3\text{-PN}}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	89.69	81.73	7.97	7.93
$N_{2\text{M3BN}}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	39.57	39.57	0.00	0.00
$N_{2\text{M2BN}}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	0.13	0.13	0.00	0.00
$N_{\text{ADN}}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	4.62	0.00	4.62	4.60
$N_{\text{MGN}}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	4.90	0.00	4.90	4.88
$N_{\text{C}_9}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	4.41	0.00	4.41	4.39
$N_{\text{CAT}_2}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	23.05	0.00	23.05	22.95
体积流量/ $(\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1})$	34.23	12.65	17.19	16.30

由表 11 和 12 可看出,流股 0114 经 T0101 汽提后,塔底流股 0121 中 HCN 的摩尔流量为 0.04 kmol/h,经 T0102 回收 BD 和 HCN 后,流股 0126 中 HCN 和 BD 的摩尔流量为 0 kmol/h,质量分数小于 10×10^{-6} ,满足工艺设计要求^[9,22],表明汽提塔和原料回收塔流程优化是合理的。流股 0126 经 T0103 后,可实现反应产物与催化剂的分离,塔底流股 0128 是回收的催化剂,可循环使用,塔顶流股 0127 中的 3-PN 和 2M3BN 进入后续的分段工段。塔顶流股 0127 中 HCN 的摩尔流量为 0 kmol/h,主要组成为 3-PN 和 2M3BN,含有极少量 2-PN 和 2M2BN 副产物。对反应产物进行精馏分离得到纯净的 2M3BN 和 3-PN,2M3BN 进入异构化反应工段,3-PN 则进入二级氢氰化反应工段。模拟运行结果和实验数据基本吻合,说明建立的模型对 BD 法制 3-PN 实际工艺的开发与设计具有一定的科学指导意义。

4 结 论

本文利用 Aspen Plus 软件对改良前后 BD 法制 ADN 的一级氢氰化工段分别进行了模拟,结论如下:

1) 对 BD 法制 ADN 中一级氢氰化工段合成 3-PN 的流程进行设计,改良后的工艺可以完成年产 8×10^4 t AND 的生成能力。

2) 以 BD 为汽提剂,对 HCN 进行回收,保证了后续物流中 HCN 的质量分数低于 10×10^{-6} ,满足工艺设计的要求,表明流程中增加一个 HCN 汽

提塔的工艺路线可行。

3) 考虑到保证尽可能足够大的转化率和设备合理化,根据工艺需求采用三釜并联以减小反应釜体积。

4) 结合已发表的 BD 法制 3-PN 的实验数据,推导出主反应的动力学模型,模拟结果的转化率与实验数据一致,说明建立的动力学反应器模型可信,可为反应器设计提供基本的数据。

参考文献:

- [1] 高增朝. 精细化工中丁二烯直接氰化法生产己二腈工艺技术进展[J]. 石化技术, 2023, 30(5): 202-204.
GAO Zengchao. Progress of adiponitrile production process by direct cyanidation of butadiene in fine chemicals[J]. Petrochemical Technology, 2023, 30(5): 202-204. (in Chinese)
- [2] 邓东奎, 姜阅民, 周喜财. 丁二烯直接氰化法生产己二腈工艺技术进展[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(5): 62-64.
DENG Dongkui, JIANG Yuejin, ZHOU Xicai. Technological advances in the production of adiponitrile by direct cyanation of butadiene[J]. Technology and Equipment, 2022, 48(5): 62-64. (in Chinese)
- [3] 田保亮, 付思贤, 唐国旗, 等. 1,6-己二腈/1,6-己二胺合成技术及产业化进展[J]. 石油化工, 2023, 52(3): 388-399.
TIAN Baoliang, FU Sixian, TANG Guoqi, et al. Synthesis technology and industrialization progress of 1, 6-hexanedinitrile/1, 6-hexanediamine [J]. Petrochemicals, 2023, 52(3): 388-399. (in Chinese)
- [4] 刘启波, 霍光飞, 佟健, 胡晓宁. 由丁二烯合成己二腈及己二胺的技术发展现状[J]. 化工进展, 2009, 28(5): 832-835.
LIU Qibo, HUO Guangfei, TONG Jian, et al. Development of synthesis of adiponitrile and hexanediamine from butadiene[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(5): 832-835. (in Chinese)
- [5] 屠庆华, 葛凌生. 国内外己二腈行业现状及竞争力分析[J]. 化学工业, 2023, 41(3): 15-20.
TU Qinghua, GE Lingsheng. Analysis of the current situation and competitiveness of adiponitrile industry at home and abroad [J]. Chemical Industry, 2023, 41(3): 15-20. (in Chinese)
- [6] XU X F, WANG Y F, GUO T, et al. Synthesis of adiponitrile from dimethyl adipate and ammonia in the vapor-phase over niobium oxide[J]. Catalysis Science & Technology, 2022(12): 3947-3956.

- [7] BINI L, MÜLLER C, WILTING J, et al. Highly selective hydrocyanation of butadiene toward 3-pentenitrile[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007 (129): 12622-12623.
- [8] BINI L, MÜLLER C. Ligand development in the Ni-catalyzed hydrocyanation of alkenes [J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2010(46): 8325-8334.
- [9] 石广雷. 丁二烯氢氰化法制备己二腈工艺的研究与优化[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [10] 陶旭梅, 程世超, 叶庆国. 电解二聚法生产己二腈工艺流程模拟与优化[J]. *现代化工*, 2011, 31(12): 88-90.
TAO Xumei, CHENG Shichao, YE Qingguo. Simulation and optimization of process for preparation of adiponitrile from electrolytic dimeric acrylonitrile [J]. *Modern Chemical Industry*, 2011, 31(12): 88-90. (in Chinese)
- [11] 初杨. 1, 3-丁二烯直接氰化法制备己二腈工艺过程的模拟与优化[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
- [12] 初杨, 段继海, 李建隆. 己二腈生产装置同系物精馏塔的模拟与优化[J]. *化工科技*, 2014, 22(2): 5-8.
CHU Yang, DUAN Jihai, LI Jianlong. Simulation and optimization of homologous distillation column in adiponitrile production unit [J]. *Chemical Science and Technology*, 2014, 22(2): 5-8. (in Chinese)
- [13] 姜野. 己二腈混合物系的汽液相行为研究[D]. 天津: 天津大学, 2021.
- [14] JIANG Y, WEI Y Y, LI Y H, et al. Isobaric vapor-liquid equilibria for the binary system of adiponitrile and cyclopentanone at 5 and 10 kPa [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2021, 66(6): 2531-2537.
- [15] 孙兴桑. 螺双二氢茛双齿镍催化剂催化 3-戊烯腈氢氰化反应研究[D]. 山东: 青岛科技大学, 2018.
- [16] DONG J X, SHI Y K, HU X J, et al. Nickel()-Catalyzed equilibrium reaction of 3-pentenitrile [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, (3): 627-631.
- [17] ZHANG L L, ZHANG Y D, ZHU W J, et al. Mechanism and kinetics investigation of reaction network: 1, 3-dichloro-2-propanol with alkali to prepare epichlorohydrin [J]. *AIChE Journal*, 2023, 69(12): 18252-18266.
- [18] GOETHLICH A P V, TENSFELDT M, ROTHFUSS H, et al. Novel chelating phosphonite ligands: syntheses, structures, and nickel-catalyzed hydrocyanation of olefins [J]. *Organometallics* 2008, 27(10): 2189-2200.
- [19] 孙兰义. 化学流程模拟实训-Aspen Plus 教程[M]. 北京: 化学工业出版社出版, 2012.
- [20] 马沛生, 李永红. 化工热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [21] 陈甘棠. 化学反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [22] 李昊燃, 李超, 童明全, 等. 己二腈产品精馏工艺中抑制 ACCP 杂质的形成[J]. *应用化工*, 2021, 50: 436-437.
LI Haoran, LI Chao, TONG Mingquan, et al. Inhibition of ACCP impurity formation in the distillation process of adiponitrile products [J]. *Applied Chemistry*, 2021, 50: 436-437. (in Chinese)